

明 細 書

リチウムイオンキャパシタ

技術分野

- [0001] 本発明は、低温特性に優れ、エネルギー密度、出力密度が高いリチウムイオンキャパシタに関する。

背景技術

- [0002] 近年、グラファイト等の炭素材料を負極に用い、正極に LiCoO_2 等のリチウム含有金属酸化物を用いた電池が提案されている。この電池は、電池組立後、充電することにより正極のリチウム含有金属酸化物から負極にリチウムイオンを供給し、更に放電では負極リチウムイオンを正極に戻すという、いわゆるロッキングチェア型電池であり、負極に金属リチウムを使用せずリチウムイオンのみが充放電に関与することから、リチウムイオン二次電池と呼ばれ、金属リチウムを用いるリチウム電池とは区別されている。この電池は、高電圧及び高容量、高安全性を有することを特長としている。
- [0003] また、環境問題がクローズアップされる中、太陽光発電や風力発電によるクリーンエネルギーの貯蔵システムや、ガソリン車に代わる電気自動車用またはハイブリッド電気自動車用の電源の開発が盛んに行われている。さらに、最近ではパワーウインドウやIT関連機器など車載装置や設備が高性能・高機能化してきたこともあり、エネルギー密度、出力密度の点から新しい電源が求められるようになってきている。
- [0004] こうした高エネルギー密度、高出力特性を必要とする用途に対応する蓄電装置として、近年、リチウムイオン二次電池と電気二重層キャパシタの蓄電原理を組み合わせ、ハイブリッドキャパシタと呼ばれる蓄電装置が注目されている。その一つとして、リチウムイオンを吸蔵、脱離し得る炭素材料に、予め化学的方法または電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵、担持(以下、ドーピングということもある)させて、負極電位を下げることによりエネルギー密度を大幅に大きくできる炭素材料を負極に用いる有機電解質キャパシタが提案されている(例えば、特許文献1参照)。
- [0005] この種の有機電解質キャパシタでは、高性能が期待されるものの、負極に予めリチウムイオンを担持させる場合に、極めて長時間を要することや負極全体にリチウムイ

オンを均一に担持させることに問題を有し、特に電極を捲回した円筒型装置や複数枚の電極を積層した角型電池のような大型の高容量セルでは、実用化は困難とされていた。

- [0006] このような問題の解決方法として、正極集電体および負極集電体がそれぞれ表裏面に貫通する孔を備え、負極活物質がリチウムイオンを可逆的に担持可能であり、負極あるいは正極と対向して配置されたリチウム金属との電気化学的接触により負極にリチウムイオンが担持される有機電解質電池が提案されている(例えば、特許文献2参照)。
- [0007] 該有機電解質電池においては、電極集電体に表裏面を貫通する孔を設けることにより、リチウムイオンが電極集電体に遮断されることなく電極の表裏間を移動できるため、積層枚数の多いセル構成の蓄電装置においても、該貫通孔を通じて、リチウム金属近傍に配置された負極だけでなくリチウム金属から離れて配置された負極にもリチウムイオンを電気化学的に担持させることが可能となる。
- [0008] また、特許文献2には、上記正極と負極を用いた有機電解質電池のセル構成について記載されており、図8は、そのうちの電極積層ユニットの下部にリチウム金属を設置した場合のセル構成を示す。図示のようにこのセルでは、正極集電体1a上に形成した正極1と負極集電体2a上に形成した負極2とをセパレータ3を介して交互に積層して電極積層ユニット6を構成し、電極積層ユニット6の最外部は上下部とも負極2'にし、下部の負極2'に対向してリチウム金属4を配置している。そして、電極としては電極積層ユニット6の主要部に組み込まれる電極1、2は、集電体1a、2aの両面に電極層を有するものを使用し、電極積層ユニット6の最外部に配置される負極2'には片面だけに電極層を有するものを配置している。電極積層ユニット6のリチウム金属4を設置しない最外部が正極であっても、この正極には片面だけに電極層を有するものが同様に使用される。
- [0009] このように従来のセルでは、セルを構成する電極積層ユニットの最外部の電極に、集電体の片面だけに電極層を有する電極を使用している。その理由を図9に従って説明する。図9は従来の有機電解質電池の最外部における断面を模式的に示したものである。図示するように、集電体13(貫通孔を備えている)の片面aに形成された電

極層14は対向電極層15を有しているので、この電極層14は対向電極層15と充放電する。しかし、外面b(最外部)には対向する電極層がないため、仮に外面bに電極層14'(仮想線)が形成されていると、この電極層14'も集電体13の貫通孔を通して片面aの対向電極層15と充放電し、対向電極層15には電極層14と電極層14'の、つまり集電体13の両面分の負荷がかかる。このため、最外部の電極が集電体13の両面に電極層を有する正極である場合には、対向する負極片面に両面の正極の負荷がかかり、負極の電位が低くなり、リチウム金属の析出が起こりショートの原因となる。従来の有機電解質電池は、かかる事態を回避するために最外部の電極には外面bに電極層14'を有しない、すなわち集電体13の片面aのみに電極層14を有する電極を用いている。

[0010] 特許文献1:特開平8-107048号公報

特許文献2:国際公開番号WO98/033227号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 上述のように、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料等に予めすなわち充電前にリチウムイオンを担持させた負極は、負極が電気二重層キャパシタに用いられる活性炭よりも電位が卑になるので、正極活性炭と組み合わせたセルの耐電圧は向上し、また負極の容量は活性炭に比較し非常に大きいため、該負極を備えた有機電解質キャパシタ(リチウムイオンキャパシタ)はエネルギー密度が高くなる。

[0012] 上記リチウムイオンキャパシタにおいて、セルは正極と負極とをセパレータを介して交互に積層した電極積層ユニットとして構成され、負極にはこの電極積層ユニットの外部に正極および／または負極に対向して配置したリチウム金属からリチウムイオンが電極集電板の貫通孔を通して順次ドーピングされる。この場合、負極には予め負極にドーピングするリチウムイオン量に応じて設定したリチウム金属のすべてがリチウムイオンとして均一にドーピングされることが好ましい。

[0013] 従来のリチウムイオンキャパシタでは、セルを構成する電極積層ユニットの最外部の電極に、集電体の片面だけに電極層を有する電極を使用しているため、該電極が正極であっても対向する負極に過剰の負荷がかかることなく、負極に予め所定量のリ

チウムイオンをドーピングできる。

[0014] しかしながら、従来のリチウムイオンキャパシタは上記セルの電極に集電体の両面に電極層を有する電極と、片面だけに電極層を有する電極とを併用しているため、セルの組み立て作業が非常に煩雑となり、セルの生産性が損なわれるとともに、これらの使い分けを誤るとセルの致命的な欠陥となり、セルの信頼性を失うおそれがある。

[0015] 本発明は、このような問題を解消するためになされたもので、負極に予め所定量のリチウムイオンを確実にドーピングすることができ、かつセルの組み立て作業性が優れるリチウムイオンキャパシタを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは、上記課題を解決するため、リチウムイオンキャパシタを構成する電極について鋭意研究した結果、正極と負極の集電体として表裏面を貫通する孔を備えた集電体を用い、かつセルを構成する電極の最外部を負極にすれば、該負極に前記集電体の両面に電極層を有する負極を使用し、最外部の負極の両面分の負荷が対向する正極にかかっても、正極への負荷は上限電位に比較的余裕があるので、ガス発生やリチウム金属の析出等の問題が生じないことを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、次のリチウムイオンキャパシタを提供する。

[0017] (1) 正極、負極および電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えており、正極活物質がリチウムイオンおよび／またはアニオンを可逆的に担持可能な物質であり、また負極活物質がリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質であり、正極と負極を短絡させた後の正極の電位が2.0V以下となるリチウムイオンキャパシタであって、正極と負極はそれぞれ表裏面を貫通する孔を備えた正極集電体および負極集電体の両面に、それぞれ正極活物質および負極活物質で電極層を形成してなり、該正極と負極が捲回もしくは積層されたセル構成を有し、捲回もしくは積層された電極の最外部が負極であることを特徴とするリチウムイオンキャパシタ。

(2) 負極と対向して配置されたリチウム金属と負極および／または正極との電気化学的接触により予め負極および／または正極にリチウムイオンを担持することを特徴とする上記(1)のリチウムイオンキャパシタ。

(3) セルが正極と負極を捲回もしくは積層した電極積層ユニットを2個以上組み合わせ

せて構成されているときは、該電極積層ユニットの最外部が負極であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載のリチウムイオンキャパシタ。

(4)正極活物質が、(a)活性炭、(b)導電性高分子、(c)芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって、水素原子／炭素原子の原子比が0.05～0.50であるポリアセン系骨格構造を有するポリアセン系有機半導体(PAS)、のいずれかである上記(1)、(2)または(3)のリチウムイオンキャパシタ。

(5)負極活物質が、(a)黒鉛、(b)難黒鉛化炭素、(c)芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって、水素原子／炭素原子の原子比が0.05～0.50であるポリアセン系骨格構造を有するポリアセン系有機半導体(PAS)、のいずれかである上記(1)～(4)のいずれかのリチウムイオンキャパシタ。

(6)負極活物質の単位重量あたりの静電容量が正極活物質の単位重量あたりの静電容量の3倍以上を有し、かつ正極活物質重量が負極活物質重量よりも大きいことを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかのリチウムイオンキャパシタ。

発明の効果

[0018] 本発明のリチウムイオンキャパシタによれば、正極と負極の集電体として表裏面を貫通する孔を備えた集電体を用い、該集電体の両面に電極層を有する正極と負極を積層してセル構成し、これら積層された電極の最外部を負極にしているので、この負極に前記集電体の両面に電極層を有する負極を使用し、対向する正極に最外部の負極の両面分の負荷がかかっても、正極への負荷は上限電位に比較的余裕があるため、ガス発生やリチウム金属の析出等を生じることのない安全性の高いリチウムイオンキャパシタを得ることができる。

[0019] また、このようなセル構成によって従来のリチウムイオンキャパシタのように最外部の電極に集電体の片面だけに電極層を有する電極を使わずに、表裏面を貫通する孔を備えた集電体の両面に電極層を有する電極(正極および負極)のみでセルを構成できる。これにより、集電体の両面に電極層を有する電極と片面だけに電極層を有する電極とを使い分けしなくて済むので、セルの組み立てが容易になり、作業性が向上できる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の好ましい実施形態であるリチウムイオンキャパシタの模式的な断面図である。

[図2]図1における正極、負極の拡大平面図である。

[図3]図2のA-A部の断面図である。

[図4]本発明の他の実施形態である電極積層ユニットの断面図である。

[図5]本発明の他の実施形態である電極積層ユニットの断面図である。

[図6]本発明の他の実施形態である捲回タイプの電極積層ユニットの断面図である。

[図7]本発明の他の実施形態である別の捲回タイプの電極積層ユニットの断面図である。

[図8]従来のリチウムイオンキャパシタの模式的な断面図である。

[図9]従来のリチウムイオンキャパシタの最外部における模式的な断面図である。

符号の説明

[0021]	1:正極	1a:正極集電体	2:負極
	2a:負極集電体	3:セパレータ	4:リチウム金属
	4a:リチウム極集電体	5:外装容器	6:電極積層ユニット
	7:リチウム極取出し部	8、9:取出し部	10:正極接続端子
	11:負極接続端子	12:貫通孔	13:電極
	14:電極層	15:対向電極層	

発明を実施するための最良の形態

[0022] 本発明のリチウムイオンキャパシタ(以下、LICということもある)は、正極、負極、および電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機電解液を備え、正極活物質がリチウムイオンおよび／またはアニオンを可逆的に担持可能な物質であり、かつ負極活物質がリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質であり、正極と負極を短絡させた後の正極および負極電位が2.0V以下を有している。

[0023] 従来の電気二重層キャパシタでは、通常、正極と負極に同じ活物質(主に活性炭)をほぼ同量用いている。この活物質はセルの組立時には約3Vの電位を有しており、キャパシタを充電することにより、正極表面にはアニオンが電気二重層を形成して正極電位は上昇し、一方負極表面にはカチオンが電気二重層を形成して電位が降下

する。逆に、放電時には正極からアニオンが、負極からはカチオンがそれぞれ電解液中に放出されて電位はそれぞれ下降、上昇し、3V近傍に戻ってくる。このように通常の炭素材料は約3.0Vの電位を有しているため、正極、負極ともに炭素材料を用いた有機電解質キャパシタは、正極と負極を短絡させた後の正極および負極の電位はいずれも約3Vとなる。

[0024] これに対し、本発明のLICでは上記したように正極と負極を短絡した後の正極および負極の電位は2.0V(Li/Li⁺、以下同じ)以下である。すなわち、本発明では正極にリチウムイオンおよび／またはアニオンを可逆的に担持可能な活物質を用い、また負極にリチウムイオンを可逆的に担持可能な活物質を用い、正極と負極を短絡させた後に正極と負極の電位が2.0V以下になるように、負極および／または正極に予めリチウムイオンを担持させている。

[0025] なお、本発明で、正極と負極を短絡させた後の正極の電位が2V以下とは、以下の(A)又は(B)の2つのいずれかの方法で求められる正極の電位が2V以下の場合をいう。即ち、(A)リチウムイオンによるドーピングの後、キャパシタセルの正極端子と負極端子を導線で直接結合させた状態で12時間以上放置した後に短絡を解除し、0.5～1.5時間内に測定した正極電位、(B)充放電試験機にて12時間以上かけて0Vまで定電流放電させた後に正極端子と負極端子を導線で結合させた状態で12時間以上放置した後に短絡を解除し、0.5～1.5時間内に測定した正極電位。

[0026] また、本発明において、正極と負極とを短絡させた後の正極電位が2.0V以下というのは、リチウムイオンがドーピングされたすぐ後だけに限られるものではなく、充電状態、放電状態あるいは充放電を繰り返した後に短絡した場合など、いずれかの状態で短絡後の正極電位が2.0V以下となることである。

[0027] 本発明において、正極と負極とを短絡させた後の正極電位が2.0V以下になるということに関し、以下に詳細に説明する。上述のように活性炭や炭素材は通常3V(Li/Li⁺)前後の電位を有しており、正極、負極ともに活性炭を用いてセルを組んだ場合、いずれの電位も約3Vとなるため、短絡しても正極電位は変わらず約3Vである。また、正極に活性炭、負極にリチウムイオン二次電池にて使用されている黒鉛や難黒鉛化炭素のような炭素材を用いた、いわゆるハイブリットキャパシタの場合も同様であり

、いずれの電位も約3Vとなるため、短絡しても正極電位は変わらず約3Vである。正極と負極の重量バランスにもよるが充電すると負極電位が0V近傍まで推移するので、充電電圧を高くすることが可能となるため高電圧、高エネルギー密度を有したキャパシタとなる。一般的に充電電圧の上限は正極電位の上昇による電解液の分解が起こらない電圧に決められるので、正極電位を上限にした場合、負極電位が低下する分、充電電圧を高めることが可能となるのである。しかしながら、短絡時に正極電位が約3Vとなる上述のハイブリットキャパシタでは、正極の上限電位が例えば4.0Vとした場合、放電時の正極電位は3.0Vまでであり、正極の電位変化は1.0V程度と正極の容量を充分利用できていない。更に、負極にリチウムイオンを挿入(充電)、脱離(放電)した場合、初期の充放電効率が低い場合が多く、放電時に脱離できないリチウムイオンが存在していることが知られている。これは、負極表面にて電解液の分解に消費される場合や、炭素材の構造欠陥部にトラップされる等の説明がなされているが、この場合正極の充放電効率に比べ負極の充放電効率が低くなり、充放電を繰り返した後にセルを短絡させると正極電位は3Vよりも高くなり、さらに利用容量は低下する。すなわち、正極は4.0Vから2.0Vまで放電可能であるところ、4.0Vから3.0Vまでしか使えない場合、利用容量として半分しか使っていないこととなり、高電圧にはなるが高容量にはならないのである。

[0028] ハイブリットキャパシタを高電圧、高エネルギー密度だけでなく、高容量そして更にエネルギー密度を高めるためには、正極の利用容量を向上させることが必要である。短絡後の正極電位が3.0Vよりも低下すればそれだけ利用容量が増え、高容量になるということである。2.0V以下になるためには、セルの充放電により充電される量だけでなく、別途リチウム金属などのリチウムイオン供給源から負極にリチウムイオンを充電することが好ましい。正極と負極以外からリチウムイオンが供給されるので、短絡させた時には、正極、負極、リチウム金属の平衡電位になるため、正極電位、負極電位ともに3.0V以下になる。リチウム金属の量が多くなる程に平衡電位は低くなる。負極材、正極材が変われば平衡電位も変わるので、短絡後の正極電位が2.0V以下になるように、負極材、正極材の特性を鑑みて負極に担持させるリチウムイオン量の調整が必要である。

- [0029] 本発明のLICにおいて、正極と負極を短絡させた後の正極電位が2.0V以下になるということは、上記したように該LICの正極および負極以外から正極および／又は負極にリチウムイオンが供給されているということである。リチウムイオンの供給は負極と正極の片方あるいは両方いずれでもよいが、例えば正極に活性炭を用いた場合、リチウムイオンの担持量が多くなり正極電位が低くなると、リチウムイオンを不可逆的に消費してしまい、セルの容量が低下するなどの不具合が生じる場合があるので、負極と正極への供給するリチウムイオンの量は不具合が生じないよう適宜制御が必要である。
- [0030] また、正極と負極を短絡させた後の正極電位が2.0Vよりも高い場合は、正極および／又は負極に供給されたリチウムイオンの量が少ないためセルのエネルギー密度は小さい。リチウムイオンの供給量が多くなるほどに正極と負極を短絡させた後の正極電位は低くなりエネルギー密度は向上する。高いエネルギー密度を得るには2.0V以下が好ましく、更に高いエネルギー密度を得るには1.0V (Li/Li^+) 以下が好ましい。また、正極電位が1.0Vを下回ると正極活物質にもよるが、ガス発生や、リチウムイオンを不可逆的に消費してしまう等の不具合が生じるため、正極電位の測定が困難となる。また、正極電位が低くなりすぎる場合、負極重量が過剰ということであり、逆にエネルギー密度は低下する。一般的には0.1V以上であり、好ましくは0.3V以上である。
- [0031] なお、本発明において静電容量、容量は次のように定義する。セルの静電容量とは、セルの放電カーブの傾きを示し単位はF(ファラッド)、セルの単位重量当たりの静電容量とはセルの静電容量をセル内に充填している正極活物質重量と負極活物質重量の合計重量にて割った値であり、単位はF/g、正極の静電容量とは正極の放電カーブの傾きを示し単位はF、正極の単位重量当たりの静電容量とは正極の静電容量をセル内に充填している正極活物質重量にて割った値であり、単位はF/g、負極の静電容量とは負極の静電容量をセル内に充填している負極活物質重量にて割った値であり、単位はF/gである。
- [0032] 更に、セル容量とは、セルの放電開始電圧と放電終了電圧の差、すなわち電圧変化量とセルの静電容量の積であり単位はC(クーロン)であるが、1Cは1秒間に1Aの

電流が流れたときの電荷量であるので、本発明においては換算してmAh表示することとした。正極容量とは放電開始時の正極電位と放電終了時の正極電位の差(正極電位変化量)と正極の静電容量の積であり単位はCまたはmAh、同時に負極容量とは放電開始時の負極電位と放電終了時の負極電位の差(負極電位変化量)と負極の静電容量の積であり単位はCまたはmAhである。これらセル容量と正極容量、負極容量とは一致する。

[0033] 次に、本発明のリチウムイオンキャパシタの構成を図面に従って説明する。以下に示す図面は本発明の好ましい実施の態様を例示したものであり、本発明はこれに限定されない。図1は本発明に係わるリチウムイオンキャパシタ(以下、セルということもある)の構成の一例を表す断面図である。

[0034] 本発明においてセルは、図1に示すように正極1、負極2をセパレータ3を介して交互に積層して電極積層ユニット6を形成して外装容器5(仮想線)内に設置し、該電極積層ユニット6の上部に積層された正極1、負極2に対向してリチウム金属(リチウム極)4を配置して構成される。リチウム金属4はリチウムイオン供給源である。積層された各正極1は取出し部9によって正極接続端子10に例えば溶接で接続されており、また各負極2およびリチウム金属4はそれぞれ取出し部8およびリチウム極取出し部7によって負極接続端子10に接続されている。本例では正極接続端子9と負極接続端子10を便宜的に電極積層ユニット6の同じ側(図1の左側)に示しているが、角型セルの場合、電極積層ユニット6の左右側端部に分けて設けるのが好ましく、これら接続端子の位置は適宜変えられる。

[0035] このように構成されたセル内にリチウムイオンを移送可能な電解液を注入して封止し、この状態で所定時間(例えば10日間)放置しておくと、リチウム金属4と負極2とが短絡され、かつ正極集電体1aと負極集電体2aが後述するように多孔体であるため、負極2に予めリチウムイオンをドーピングすることができる。なお、本発明において、「正極」とは放電の際に電流が流出し、充電の際に電流が流入する側の極、「負極」とは放電の際に電流が流入し、充電の際に電流が流出する側の極を意味する。

[0036] 図1に示すように電極積層ユニット6は、正極集電体1aの両面に電極層(正極活物質)を有する正極1と、負極集電体2aの両面に電極層(負極活物質)を有する負極2と

を、互いが接触しないようにセパレータ3を介在させて交互に積層して構成され、積層された電極の最外部(図1において電極積層ユニット6の上部と下部)は、負極2となっている。つまり、従来のリチウムイオンキャパシタでは、セルを構成する電極の最外部の電極は、前記したように集電体の片面だけに電極層を有する電極にしているが、本発明のリチウムイオンキャパシタではすべて電極集電体の両面に電極層を有する電極が使用される。

[0037] 上記電極積層ユニット6において、最外部の負極2の外側にはセパレータ3が配置されるのが好ましい。このように最外部の負極2の外側にセパレータ3を配置すると、該負極に対向してリチウム金属4を配置するとき、電極にリチウム金属4が直接に接触するのを回避して電解液の注入度の急激なドーピングによる電極表面へのダメージを防ぐことができ、さらに電極積層ユニット6を予め外部で作ってから外装容器5に設置するようときには、セパレータ3で電極を覆って保護できる。

[0038] 本発明の正極集電体1aと負極集電体2aとしては、表裏面を貫通する孔(貫通孔)を備えた多孔体が使用される。図2は、貫通孔を備えた正極集電体1a、負極集電体2aを用いた正極1と負極2の拡大平面図を示したものである。本例は電極集電体としてエキスパンドメタルを用いた例であり、点線で囲まれた部分が貫通孔12である。図3は図1のA-A部の断面図を示す。図示のように電極集電体(正極集電体1a、負極集電体2a)は、エキスパンドメタルの貫通孔12が導電性材料1b、2bによって塞がれており、正極1と負極2はこの貫通孔12が塞がれたエキスパンドメタルの両面の前記導電性材料の上に形成される。

[0039] 本発明は、電極積層ユニット6を構成する正極1と負極2の電極集電体1a、2aに、貫通孔12を備えた電極集電体を使用することによって、次の効果が得られる。一つは貫通孔が導電性材料で塞がれていても、リチウムイオンは導電性材料を自由に通過できるので、積層された各電極の貫通孔を通して電極積層ユニット内を移動し、負極にリチウムイオンをドーピングさせることができる。さらに、電極積層ユニット6の最外部に配置する負極として集電体の両面に電極層を有する電極を使用しても、集電体が貫通孔を備えているため、セルの充放電において集電体の外側に形成された電極層中のリチウムイオンがこの貫通孔を通して対向する正極との間で移動可能となる。

。したがって、最外部の負極に集電体の両面に電極層を有する電極が使用できることは、集電体が貫通孔を備えていることと密接な関係にあり、貫通孔を備えた集電体を用いることによって初めて実施可能となる。

[0040] 本例では、活物質層の数で正極4層、負極6層によって電極積層ユニット6が構成されているが、セルに組み込まれる正極、負極の層数は、セルの種類や容量、セルに配置するリチウム金属の層数などによって異なり特定されない。通常は10～20層程度である。また、電極積層ユニット6は外装容器5に縦方向に収容してもよい。

[0041] 図4および図5は、角型積層タイプのリチウムイオンキャパシタにおける他の実施の形態を示す。図4はセルを構成する電極積層ユニット6の上部と下部にリチウム金属4を配置する例である。このようにリチウム電極4を電極積層ユニット6の上下部2箇所に配置することによって、負極に予めリチウムイオンを短時間でむらなくドーピングできるので、セルの生産性と品質を一層向上できる。該電極積層ユニット6において、正極1と負極2はいずれも貫通孔を有する電極集電体の両面に電極層を有しており、セルの構成は図1のリチウムイオンキャパシタと実質的に同じである。

[0042] また、図5はセルを2個以上の電極積層ユニット6で構成し、電極積層ユニット6の間にリチウム金属4を配置する例であり、大容量のセルを容易に製造できると共に、セルの設計の自由度が大きくなるので、種々の用途のセルに対応しやすくなる。なお、図示はしないが図5のセルにおいて更に上部と下部にもリチウム金属4を配置することも可能であり、このようにリチウム金属4を電極積層ユニット6の間とその外側に配置することによって、負極2にリチウムイオンを短時間でドーピングできる。

[0043] 図6は、本発明の他の実施形態である捲回タイプのリチウムイオンキャパシタの断面図である。本例のセルは円柱状の電極積層ユニット6によって構成される。この円柱状の電極積層ユニット6は、帯状の電極集電体(不図示)の両面に電極層を有する、正極1と負極2を、セパレータ3を介して積層し円形に捲回して得られる積層構造を有している。上記電極集電体には多孔体が用いられる。このような積層構造によって、電極積層ユニット6は集電体の両面に電極層を有する電極で構成され、その最外部の電極は負極になっている。セルは、この最外部の負極の外側にセパレータ3を配置し、その外側にリチウム金属4を最外部の負極に対向して捲回することによって

構成できる。

[0044] 図7は、本発明の他の実施形態である別の捲回タイプのリチウムイオンキャパシタの断面図である。本例の電極積層ユニットは、上記した円柱状の電極積層ユニットと同じように電極を捲回してなる積層構造を有しているが、この積層構造が扁平している。すなわち、この電極積層ユニットは、正極集電体1aの両面に電極層を有する正極1と負極集電体2aの両面に電極層を有する負極2とをセパレータ3を介して電極積層ユニットの最内部と最外部が負極になるように楕円状に捲回し、この捲回体を両側から押しつぶすことによって得ることができる。上記集電体1aおよび2aとしては、貫通孔を有する多孔体が使用される。また、電極積層ユニットの最内部の負極の内側と最外部の負極の外側には、セパレータ3が配置されるのが好ましい。

[0045] 上記電極積層ユニットを用いてセルを構成するときは、楕円状に捲回された積層体の例えば中心部にリチウム金属4を最内部の負極2に対向させて挿入した後に、該電極積層ユニットを押しつぶすことによってセルを構成できる。この場合、リチウム金属4としては、図7に示すようにリチウム極集電体4aの両面にリチウム金属4を備えるものが、リチウム極集電体4aの両側において、対向する負極にリチウムイオンをドーピングできるので好ましい。なお、扁平した電極積層ユニットの最外部の負極に対向してリチウム金属4を配置しても、セルを構成できる。

[0046] 以下に、本発明のリチウムイオンキャパシタを構成する主要素について順次説明する。

本発明の正極集電体および負極集電体としては、一般に有機電解質電池などの用途で提案されている種々の材質を用いることができ、正極集電体にはアルミニウム、ステンレス等、負極集電体にはステンレス、銅、ニッケル等をそれぞれ好適に用いることができ、箔状、ネット状等各種形状のものをを用いることができる。特に負極および／又は正極に予めリチウムイオンを担持させるためには、表裏面を貫通する孔を備えたものが好ましく、例えばエキスパンドメタル、パンチングメタル、金属網、発泡体、あるいはエッチングにより貫通孔を付与した多孔質箔等を挙げることができる。電極集電体の貫通孔は丸状、角状、その他適宜設定できる。

[0047] 更に好ましくは、電極を形成する前に、当該電極集電体の貫通孔を、脱落しにくい

導電性材料を用いて少なくとも一部を閉塞し、その上に正極および負極を活性物質を用いて形成することにより、電極の生産性を向上させるとともに、電極の脱落によるキャパシタの信頼性低下の問題を解決し、更には、集電体を含む電極の厚さを薄くして、高エネルギー密度、高出力密度を実現できる。

[0048] 電極集電体の貫通孔の形態、数等は、後述する電解液中のリチウムイオンが電極集電体に遮断されることなく電極の表裏間を移動できるように、また、導電性材料によって閉塞し易いように、適宜設定することができる。

[0049] この電極集電体の気孔率は、 $\{1 - (\text{集電体重量} / \text{集電体真比重}) / (\text{集電体見かけ体積})\}$ の比を百分率に換算して得られるものと定義する。本発明に用いる電極集電体の気孔率は、通常、10～79%、好ましくは20～60%である。電極集電体の気孔率や孔径は、セルの構造や生産性を考慮し、上述の範囲で適宜選定することが望ましい。

[0050] 上記負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に担持できるものであれば特に限定されず、例えば黒鉛、難黒鉛化炭素、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子／炭素原子の原子比が0.50～0.05であるポリアセン系骨格構造を有するポリアセン系有機半導体(PAS)等を挙げることができる。中でもPASは高容量が得られる点でより好ましい。PASに400mAh/gのリチウムイオンを担持(充電)させた後に放電させると650F/g以上の静電容量が得られ、また、500mAh/g以上のリチウムイオンを充電させると750F/g以上の静電容量が得られる。このことから、PASが非常に大きな静電容量を持つことがわかる。

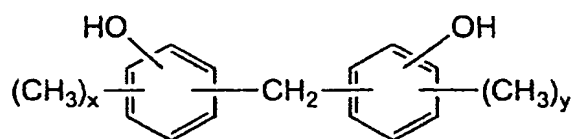
[0051] 本発明の好ましい形態において、PASのようなアモルファス構造を有する活物質を負極に用いた場合、担持させるリチウムイオン量を増加させるほど電位が低下するので、得られる蓄電装置の耐電圧(充電電圧)が高くなり、また、放電における電圧の上昇速度(放電カーブの傾き)が低くなるため、求められる蓄電装置の使用電圧に応じて、リチウム量は活物質のリチウム吸蔵能力の範囲内にて適宜設定することが望ましい。

[0052] また、PASはアモルファス構造を有することから、リチウムイオンの挿入・脱離に対して膨潤・収縮といった構造変化がないためサイクル特性に優れ、またリチウムイオン

の挿入・脱離に対して等方的な分子構造(高次構造)であるため、急速充電、急速放電にも優れた特性を有することから負極材として好適である。

[0053] PASの前駆体である芳香族系縮合ポリマーとは、芳香族炭化水素化合物とアルデヒド類との縮合物である。芳香族炭化水素化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール等の如き、いわゆるフェノール類を好適に用いることができる。具体的には、下記式

[0054] [化1]



(ここで、x及びyはそれぞれ独立に、0、1または2である)

で表されるメチレン・ビスフェノール類であることができ、あるいはヒドロキシ・ビフェニル類、ヒドロキシナフタレン類であることもできる。これらの中でも、実用的にはフェノール類、特にフェノールが好適である。

[0055] また、上記芳香族系縮合ポリマーとしては、上記のフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物の一部をフェノール性水酸基を有さない芳香族炭化水素化合物、例えばキシレン、トルエン、アニリン等で置換した変性芳香族系縮合ポリマー、例えばフェノールとキシレンとホルムアルデヒドとの縮合物を用いることもできる。更に、メラミン、尿素で置換した変性芳香族系ポリマーを用いることもでき、フラン樹脂も好適である。

[0056] 本発明においてPASは不溶不融性基体として使用され、該不溶不融性基体は例えば上記芳香族系縮合ポリマーから次のようにして製造することもできる。すなわち、上記芳香族系縮合ポリマーを、非酸化性雰囲気(真空も含む)中で400～800℃の適当な温度まで徐々に加熱することにより、水素原子／炭素原子の原子比(以下H／Cと記す)が0.5～0.05、好ましくは0.35～0.10の不溶不融性基体を得ることができる。

しかし、不溶不融性基体の製造方法はこれに限定されることなく、例えば、特公平3-24024号公報等に記載されている方法で、上記H／Cを有し、かつ600m²／g以

上のBET法による比表面積を有する不溶不融性基体を得ることもできる。

- [0057] 本発明に用いる不溶不融性基体は、X線回折($\text{CuK}\alpha$)によれば、メイン・ピークの位置は 2θ で表して 24° 以下に存在し、また該メイン・ピークの他に $41\sim 46^\circ$ の間にブロードな他のピークが存在している。すなわち、上記不溶不融性基体は、芳香族系多環構造が適度に発達したポリアセン系骨格構造を有し、かつアモルファス構造を有し、リチウムイオンを安定にドーピングすることができることから、リチウム蓄電装置用の活物質として好適である。
- [0058] 本発明において負極活物質は、細孔直径3nm以上で細孔容積を0.10ml/g以上有するものが好ましく、その細孔直径の上限は限定されないが、通常は3~50nmの範囲である。また、細孔容積の範囲についても特に限定されないが、通常0.10~0.5ml/g、好ましくは0.15~0.5ml/gである。
- [0059] 本発明において負極は、上記の炭素材料やPAS等の負極活物質粉末から負極集電体上に形成されるが、その方法は特定されず既知の方法が使用できる。具体的には、負極活物質粉末、バインダーおよび必要に応じて導電性粉末を水系または有機溶媒中に分散させてスラリーとし、該スラリーを前記集電体に塗布するか、または上記スラリーを予めシート状に成形し、これを集電体に貼り付けることによって形成できる。ここで使用されるバインダーとしては、例えばSBR等のゴム系バインダーやポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等の合フッ素系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。中でもフッ素系バインダーが好ましく、特にフッ素原子/炭素原子の原子比(以下、F/Cとする)が0.75以上、1.5未満であるフッ素系バインダーを用いることが好ましく、0.75以上、1.3未満のフッ素系バインダーが更に好ましい。バインダーの使用量は、負極活物質の種類や電極形状等により異なるが、負極活物質に対して1~20重量%、好ましくは2~10重量%である。
- [0060] また、必要に応じて使用される導電性材料としては、アセチレンブラック、グラファイト、金属粉末等が挙げられる。導電性材料の使用量は負極活物質の電気伝導度、電極形状等により異なるが、負極活物質に対して2~40重量%の割合で加えるのが適当である。なお、負極活物質の厚さは、セルのエネルギー密度を確保できるように正

極活物質との厚さのバランスで設計されるが、セルの出力密度とエネルギー密度、工業的生産性等を考慮すると、集電体の片面で通常、15～100 μm 、好ましくは20～80 μm である。

[0061] 本発明のLICにおいて、正極は、リチウムイオンおよび／又は、例えばテトラフルオロボレートのようなアニオンを可逆的に担持できる正極活物質を含有する。

[0062] 上記正極活物質としては、リチウムイオンおよび／又はアニオンを可逆的に担持できるものであれば特に限定されず、例えば活性炭、導電性高分子、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子／炭素原子の原子比が0.05～0.50であるポリアセン系骨格構造を有するポリアセン系有機半導体(PAS)等を挙げることができる。

[0063] なお、上記正極活物質を用いて正極集電体に正極を形成する方法は、前記した負極の場合と実質的に同じであるので、詳細な説明は省略する。

[0064] また、本発明のLICでは、負極活物質の単位重量当たりの静電容量が正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上を有し、かつ正極活物質重量が負極活物質重量よりも大きいのが好ましい。使用する正極の静電容量を考慮して負極へのリチウムイオンの充填量(プレドープ量)を適切に制御することにより、正極単位重量当たり静電容量の3倍以上の静電容量を確保し、かつ正極活物質重量が負極活物質重量よりも重くすることができる。これにより、従来の電気二重層キャパシタよりも高電圧かつ高容量のキャパシタが得られる。さらに、正極の単位重量当たりの静電容量よりも大きい単位重量当たりの静電容量を持つ負極を用いる場合には、負極の電位変化量を変えずに負極活物質重量を減らすことが可能となるため、正極活物質の充填量が多くなりセルの静電容量および容量を大きくできる。正極活物質重量は負極活物質重量に対して大きいことが好ましいが、1.1倍～10倍であることが更に好ましい。1.1倍未満であれば容量差が小さくなり、10倍を超えると逆に容量が小さくなる場合もあり、また正極と負極の厚み差が大きくなり過ぎるのでセル構成上好ましくない。

[0065] 本発明のLICに用いる電解質としては、リチウムイオンを移送可能な電解質を用いる。このような電解質は、通常液状であってセパレータに含浸できるものが好ましい。この電解質の溶媒としては、非プロトン性有機溶媒電解質溶液を形成できる非プロト

ン性有機溶媒が好ましく使用できる。この非プロトン性有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン、スルホラン等が挙げられる。更に、これら非プロトン性有機溶媒の二種以上を混合した混合液を用いることもできる。

[0066] また、かかる溶媒に溶解させる電解質としては、リチウムイオンを移送可能で高電圧でも電気分解を起こさず、リチウムイオンが安定に存在できるものであれば使用できる。このような電解質としては、例えば LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウム塩を好適に用いることができる。

[0067] 上記の電解質及び溶媒は、充分に脱水された状態で混合して電解液とするが、電解液中の電解質の濃度は、電解液による内部抵抗を小さくするため少なくとも0.1モル/l以上とすることが好ましく、0.5～1.5モル/lの範囲内とすることが更に好ましい。

また、セパレータとしては、電解液あるいは電極活物質等に対して耐久性のある連通気孔を有する電気伝導性のない多孔体等を用いることができる。このセパレータの材質としては、セルロース(紙)、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられ、既知のものが使用できる。これらの中でセルロース(紙)が耐久性と経済性の点で優れている。セパレータの厚さは限定されないが、通常は20～50 μm程度が好ましい。

[0068] 本発明のLICにおいて、2個以上の電極ユニットを横方向または縦方向に積層してセルを構成するとき、積層する各電極ユニット間、あるいは更にセルの両側端部に位置する電極ユニットの一方または両方の外側には、負極および/又は正極に予めリチウムイオンを担持させるためのリチウムイオン供給源として、前記したようにリチウム金属が配置される。このリチウム金属としては、リチウム金属あるいはリチウム-アルミニウム合金のように、少なくともリチウム元素を含有し、リチウムイオンを供給することのできる物質を用いる。

この場合、キャパシタ内部に配置させるリチウムイオン供給源の量(リチウム金属等のリチウムイオンを供給することのできる物質の重量)は、所定の負極の容量が得られるだけの量があれば充分であるが、それ以上の量を配置させた場合はリチウム金

属から所定量だけ担持させた後、リチウム金属をキャパシタ内部に残しておいてもよい。ただし、安全性を考慮すれば必要量のみ配置し、全量を負極および/又は正極に担持させた方が好ましい。

[0069] 本発明において、リチウム金属は、導電性多孔体からなるリチウム極集電体上に形成させることが好ましい。ここで、リチウム極集電体となる導電性多孔体としては、ステンレスメッシュ等のリチウムイオン供給源と反応しない金属多孔体を用いることが好ましい。例えばリチウムイオン供給源としてリチウム金属を用い、リチウム極集電体としてステンレスメッシュ等の導電性多孔体を用いる場合、リチウム金属の少なくとも一部、好ましくは80重量%以上がリチウム極集電体の気孔部に埋め込まれていることが好ましい。これにより、リチウム金属が負極に担持された後も、リチウム金属の消失によって電極間に生じる隙間が少なくなり、LICの信頼性をより確実に保持できる。

[0070] リチウム金属をリチウム極集電体に形成する場合、リチウム金属は多孔体のリチウム極集電体の片面または両面に形成できる。セルの端部に位置する電極ユニットの外側に配置するリチウム金属では、電極ユニットの負極に対向する、リチウム極集電体の片面にだけ形成するのが好ましい。リチウム極集電体に圧着するリチウム金属の厚さは、負極に予め担持するリチウムイオン量を考慮して適宜決められるため限定されないが、通常リチウム極集電体の片面で約50～300 μ m程度である。

[0071] 本発明のLICの外装容器の材質は特に限定されず、一般に電池またはキャパシタに用いられている種々の材質を用いることができ、例えば鉄、アルミニウム等の金属材料、プラスチック材料、あるいはそれらを積層した複合材料等を使用できる。また、外装容器の形状も特に限定されず、円筒型や角型など、用途に応じて適宜選択することができる。LICの小型化、軽量化の観点からは、アルミニウムとナイロン、ポリプロピレンなどの高分子材料とのラミネートフィルムを用いたフィルム型の外装容器が好ましい。

[0072] 以下、本発明のLICの製造方法の一例を示す。LICの電極集電体の貫通孔は、導電性材料で塞がれても塞がれなくても良いが、本例では塞ぐ場合について説明する。電極集電体の貫通孔は、例えばカーボン系の導電性材料を用いてスプレーなどの公知の手法によって塞ぐことができる。

- [0073] 次に、貫通孔を導電性材料で塞がれた電極集電体上に、正極、負極を両面に形成する。正極は正極活物質をバインダー樹脂と混合してスラリーとし、正極集電体上にコーティングして乾燥させることにより形成する。負極も同様に、負極活物質をバインダー樹脂と混合してスラリーとし、負極集電体上にコーティングして乾燥させることにより形成する。
- [0074] リチウム極は、リチウム金属を導電性多孔体からなるリチウム極集電体上に圧着することにより形成する。リチウム極集電体の厚さは10～200 μm 程度、リチウム金属の厚さは使用する負極活物質にもよるが、一般的には50～300 μm 程度である。
- [0075] 電極は乾燥させた後、セルの外装容器のサイズにあわせた幅にカットする。この際、端子溶接部として取出し部を有する形状にカットするのが好ましい。
- [0076] ついで、電極を形成した電極集電体を、正極と負極とが互いに直接接触しないようにセパレータを挟み込みながら3層以上積層して電極ユニットを組み立てる。そして、その外側をテープで留める。このとき正極、負極の取出し部を所定の位置に揃えるようにする。
- [0077] 組み立てた電極ユニットの下部と上部にリチウム金属を配置し、正極集電体の取出し部と正極端子、負極集電体およびリチウム極集電体の取出し部と負極端子とをそれぞれ超音波溶接等により溶接する。
- [0078] 上記のリチウム金属を配置した電極ユニットを外装容器内に配置し、電解液注入口を残して熱融着等により外装容器を閉じる。外部端子は、外部回路と接続できるよう、少なくとも一部を外装容器の外部に露出させた状態とする。外装容器の電解液注入口から電解液を注入し、外装容器内部に電解液で充填した後、電解液注入口を熱融着等により閉じ、外装容器を完全に封止することにより、本発明のリチウムイオンキャパシタが得られる。
- [0079] 電解液を注入すると、すべての負極とリチウム金属が電気化学的に接触し、リチウム金属から電解液中に溶出したリチウムイオンは時間の経過とともに電極集電体の貫通孔を通過して負極に移動し、所定量のリチウムイオンが負極に担持される。負極へのリチウムイオンの担持に当たっては、負極へのリチウムイオンの浸入により生じるひずみで負極の変形が発生し、負極の平坦性が損なわれないように、外部から力を加

えて拘束しておくような工夫をすることが好ましい。特に、フィルム型電池では、外装容器からの接圧が円筒型や角型電池のような金属ケースを用いた電池より弱いので、外部からの圧力を加えて正極、負極の平坦性をとることによりセル自身の歪みもなくなり、セル性能が向上し、好ましい。

- [0080] かくして、本発明の好ましい実施形態のLICは、正極にはリチウムイオンおよび／又はアニオンを可逆的に担持可能な活物質を用いており、そして電解液にはリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を用い、負極としては正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上の静電容量を有し、かつ正極活物質重量が負極活物質重量よりも大きく、負極にリチウムを予め担持させるリチウム金属がセルに設けられ、充電前の負極に予めリチウムイオンをドーピングできる。
- [0081] また、正極の単位重量当たりの静電容量に対して大きな単位重量当たりの静電容量を持つ負極を用いたことにより、負極の電位変化量を変えずに負極活物質重量を減らすことが可能となるため、正極活物質の充填量が多くなりセルの静電容量および容量が大きくなる。また、負極の静電容量が大きいために負極の電位変化量が小さくなり、結果的に正極の電位変化量が大きくなりセルの静電容量および容量が大きくなる。
- [0082] さらに、従来の電気二重層キャパシタでは放電時に正極電位は約3Vまでしか電位が下がらないが、本発明のリチウムイオンキャパシタでは負極電位が低いことにより正極電位が3V以下まで低下できるので、従来の電気二重層キャパシタの構成より高容量になる。
- [0083] さらにまた、負極容量として必要な容量を得るために所定量のリチウムイオンを予め負極に担持させることにより、通常のカパシタの使用電圧が2.3～2.7V程度であるのに対し、3V以上に高く設定でき、エネルギー密度が向上する。
- 以下具体的な実施例により詳細を説明する。

実施例

- [0084] (実施例1)

(負極1の製造法)

厚さ0.5mmのフェノール樹脂成形板をシリコニット電気炉中に入れ、窒素雰囲気

下で500℃まで50℃／時間の速度で、更に10℃／時間の速度で660℃まで昇温し、熱処理し、PASを合成した。かくして得られたPAS板をディスクミルで粉砕することにより、PAS粉体を得た。このPAS粉体のH／C比は0.21であった。

- [0085] 次に、上記PAS粉体100重量部と、ポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN-メチルピロリドン80重量部に溶解した溶液とを十分に混合することによりスラリーを得た。該スラリーを厚さ18 μm の銅箔片面に固形分にして約7mg/cm²程度になるよう塗工し、乾燥、プレス後PAS負極1を得た。

- [0086] (正極1の製造法)

市販の比表面積が1950m²/g活性炭粉末100重量部とポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN-メチルピロリドン100重量部に溶解した溶液とを十分に混合することによりスラリーを得た。該スラリーをカーボン系導電塗料をコーティングした厚さ20 μm のアルミニウム箔片面に固形分にして約7mg/cm²程度になるよう塗工し、乾燥、プレス後正極1を得た。

- [0087] (正極1の単位重量当たりの静電容量測定)

上記正極1を1.5×2.0cm²サイズに切り出し、評価用正極とした。正極と対極として1.5×2.0cm²サイズ、厚み200 μm の金属リチウムを厚さ50 μm のポリエチレン製不織布をセパレーターとして介し模擬セルを組んだ。参照極として金属リチウムを用いた。電解液としては、プロピレンカーボネートに、1モル/lの濃度にLiPF₆を溶解した溶液を用いた。

- [0088] 充電電流1mAにて3.6Vまで充電しその後定電圧充電を行い、総充電時間1時間の後、1mAにて2.5Vまで放電を行った。3.5V～2.5V間の放電時間より正極1の単位重量当たりの静電容量を求めたところ92F/gであった。

- [0089] (負極1の単位重量当たりの静電容量測定)

上記負極1を1.5×2.0cm²サイズに4枚切り出し、評価用負極とした。負極と対極として1.5×2.0cm²サイズ、厚み200 μm の金属リチウムを厚さ50 μm のポリエチレン製不織布をセパレーターとして介し模擬セルを組んだ。参照極として金属リチウムを用いた。電解液としては、プロピレンカーボネートに、1モル/lの濃度にLiPF₆を溶解した溶液を用いた。

[0090] 充電電流1mAにて負極活物質重量に対して280mAh/g、350mAh/g、400mAh/g、500mAh/g分のリチウムを充電し、その後1mAにて1.5Vまで放電を行った。放電開始後1分後の負極の電位から0.2V電位変化する間の放電時間より負極1の単位重量当たりの静電容量を求めた。結果を表1に示す。

[0091] [表1]

充電量 (mAh/g)	280	350	400	500
負極1の単位重量当たりの静電容量 (F/g)	308	463	661	758

ここでの充電量は負極に流れた充電電流の積算値を負極活物質重量にて割った値であり、単位はmAh/g。

[0092] (負極2の製造法)

厚さ32 μm (気孔率50%)の銅製エキスパンドメタル(日本金属工業株式会社製)両面に上記負極1のスラリーをダイコーターにて成形し、プレス後負極全体の厚さ(両面の負極電極層厚さと負極集電体厚さの合計)が148 μm の負極2を得た。

[0093] (正極2の製造法)

厚さ35 μm (気孔率50%)のアルミニウム製エキスパンドメタル(日本金属工業株式会社製)両面に非水系のカーボン系導電塗料(日本アチソン株式会社製:EB-815)をスプレー方式にてコーティングし、乾燥することにより導電層が形成された正極用集電体を得た。全体の厚み(集電体厚みと導電層厚みの合計)は52 μm であり貫通孔はほぼ導電塗料により閉塞された。上記正極1のスラリーをロールコーターにて該正極集電体の両面に成形し、プレス後正極全体の厚さ(両面の正極電極層厚さと両面の導電層厚さと正極集電体厚さの合計)が312 μm の正極2を得た。

[0094] (電極積層ユニットの作製)

厚さ148 μm の負極2と、厚さ312 μm の正極2を6.0 \times 7.5 cm^2 (端子溶接部を除く)にカットし、セパレータとして厚さ35 μm のセルロース/レーヨン混合不織布を用いて、正極集電体、負極集電体の端子溶接部がそれぞれ反対側になるよう配置し、正極、負極の対向面が20層になるように、また積層した電極の最外部の電極が負極となるように積層した。最上部と最下部はセパレータを配置させて4辺をテープ留めし

、正極集電体の端子溶接部(10枚)、負極集電体の端子溶接部(11枚)をそれぞれ巾50mm、長さ50mm、厚さ0.2mmのアルミニウム製正極端子及び銅製負極端子に超音波溶接して電極積層ユニットを得た。尚、正極は10枚、負極は11枚用いた。正極活物質重量は負極活物質重量の1.4倍である。

[0095] (セル1の作製)

リチウム極として、リチウム金属箔($82\mu\text{m}$ 、 $6.0\times 7.5\text{cm}^2$ 、 200mAh/g 相当)を厚さ $80\mu\text{m}$ のステンレス網に圧着したものをを用い、該リチウム極を最外部の負極と完全に対向するように電極積層ユニットの上部および下部に各1枚配置し三極積層ユニットを得た。尚、リチウム極集電体の端子溶接部(2枚)は負極端子溶接部に抵抗溶接した。

[0096] 上記三極積層ユニットを6.5mm深絞りした外装フィルムの内部へ設置し、外装ラミネートフィルムで覆い三辺を融着後、電解液としてエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを重量比で3:4:1とした混合溶媒に、1モル/lの濃度に LiPF_6 を溶解した溶液を真空含浸させた後、残り一辺を融着させ、フィルム型キャパシタを4セル組み立てた。尚、セル内に配置されたリチウム金属は負極活物質重量当たり 400mAh/g 相当である。

[0097] (セルの初期評価)

セル組み立て後20日間放置後に1セル分解したところ、リチウム金属はいずれも完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに 660F/g 以上の静電容量を得るためのリチウムイオンが予備充電されたと判断した。負極の静電容量は正極の静電容量の7.2倍となる。

[0098] (セルの特性評価)

2000mAの定電流でセル電圧が3.6Vになるまで充電し、その後3.6Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、200mAの定電流でセル電圧が1.9Vになるまで放電した。この3.6V-1.9Vのサイクルを繰り返し、10回目の放電においてセル容量及びエネルギー密度を評価した。結果を表2に示す。ただし、データは3セルの平均である。

[0099] [表2]

	容量 (mAh)	エネルギー密度 (Wh/l)
実施例 1	195	12.2

[0100] 上記測定終了後に正極と負極を短絡させ正極の電位を測定したところ、0.95Vであり、2.0V以下であった。正極と負極を短絡させた時の正極電位が2.0V以下になるよう負極および／または正極に予めリチウムイオンを担持させることにより、高いエネルギー密度を有したキャパシタが得られた。

[0101] (比較例1)

正極は11枚、負極は10枚用い、電極の最外部を正極とする以外は実施例1と同様に電極積層ユニットを得た。正極活物質重量は負極活物質重量の1.7倍である。リチウム極として、リチウム金属箔(78 μ m、6.0 \times 7.5cm²、200mAh/g相当)を厚さ80 μ mのステンレス網に圧着したものを用い、電極積層ユニットの上部および下部に各1枚配置し三極積層ユニットを作製し実施例1と同様にしてフィルム型キャパシタを4セル組み立てた。尚、セル内に配置されたリチウム金属は負極活物質重量当たり400mAh/g相当である。

[0102] セル組み立て後20日間放置後に1セル分解したところ、リチウム金属はいずれも完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量当たりに660F/gの静電容量を得るためのリチウムイオンが予備充電されたと判断した。負極の静電容量は正極の静電容量の7.2倍となる。

[0103] 2000mAの定電流でセル電圧が3.6Vになるまで充電し、その後3.6Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、200mAの定電流でセル電圧が1.9Vになるまで放電した。この3.6V-1.9Vのサイクルを繰り返し、10回目の放電においてセル容量及びエネルギー密度を評価した。結果を表3に示す。ただし、データは3セルの平均である。

[0104] [表3]

	容量 (mAh)	エネルギー密度 (Wh/l)
比較例 1	185	11.8

[0105] 電極の最外部を正極とした場合、10サイクル後の容量が若干小さい値となった。実施例1および比較例1のセルを分解し電極表面を観察したところ、実施例1の電極は正極、負極とも特に異常は見られなかったが、比較例1のセルは最外部の正極に対向している負極表面がリチウム金属と思われる析出物にて薄く覆われていた。リチウム金属が析出したために容量が低下したものと思われる。これは、電極の集電体に表裏面を貫通する孔を有しているため、最外部に正極がある場合、正極の両面と隣接する負極の片面とが充放電され、負荷が大きくなって内部の負極よりも電位が低下しリチウム金属の析出が起こったものと推測される。同様に実施例1のように最外部が負極の場合、隣接する正極の片面に負荷がかかりその片面の電位は内部の正極よりも高くなると推測されるが、特に不具合は見られないことから、最外部は負極にする方が好ましい。

[0106] (比較例2)

正極、負極ともに11枚用い、電極の最外部が片側が正極、もう片側が負極とする以外は実施例1と同様に電極積層ユニットを得た。正極活物質重量は負極活物質重量の1.5倍である。リチウム極として、リチウム金属箔($82\mu\text{m}$ 、 $6.0\times 7.5\text{cm}^2$ 、 200mAh/g 相当)を厚さ $80\mu\text{m}$ のステンレス網に圧着したものを用い、電極積層ユニットの上部および下部に各1枚配置し三極積層ユニットを作製し実施例1と同様にしてフィルム型キャパシタを4セル組み立てた。尚、セル内に配置されたリチウム金属は負極活物質重量当たり 400mAh/g 相当である。

[0107] セル組み立て後20日間放置後に1セル分解したところ、リチウム金属はいずれも完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに 660F/g の静電容量を得るためのリチウムイオンが予備充電されたと判断した。負極の静電容量は正極の静電容量の7.2倍となる。

[0108] 2000mA の定電流でセル電圧が 3.6V になるまで充電し、その後 3.6V の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、 200mA の定電流でセル電圧が 1.9V になるまで放電した。この $3.6\text{V}-1.9\text{V}$ のサイクルを繰り返し、10回目の放電においてセル容量及びエネルギー密度を評価した。結果を表4に示す。ただし、データは3セルの平均である。

[0109] [表4]

	容量 (mA h)	エネルギー密度 (Wh/l)
比較例2	188	11.8

[0110] 電極の最外部を片側を正極、もう片側を負極とした場合も、10サイクル後の容量が若干小さい値となった。実施例1および比較例1と同様にセルを分解し電極表面を観察したところ、最外部の正極に対向している負極表面がリチウム金属と思われる析出物にて薄く覆われていた。比較例1と同様にリチウム金属が析出したために容量が低下したものと思われる。

[0111] (比較例3)

正極は11枚、負極は10枚用い、電極の最外部を正極とする以外は実施例1と同様に電極積層ユニットを得た。但し、最外部の正極は片面の電極層を剥離させ、電極層が形成されている面を負極と対向させた。正極活物質重量は負極活物質重量の1.5倍である。リチウム極として、リチウム金属箔 ($78\mu\text{m}$ 、 $6.0\times 7.5\text{cm}^2$ 、 200mAh/g 相当)を厚さ $80\mu\text{m}$ のステンレス網に圧着したものをを用い、電極積層ユニットの上部および下部に各1枚配置し三極積層ユニットを作製し実施例1と同様にしてフィルム型キャパシタを4セル組立てた。尚、セル内に配置されたリチウム金属は負極活物質重量当たり 400mAh/g 相当である。

[0112] セル組み立て後20日間放置後に1セル分解したところ、リチウム金属はいずれも完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに 660F/g の静電容量を得るためのリチウムイオンが予備充電されたと判断した。負極の静電容量は正極の静電容量の7.2倍となる。

[0113] 2000mA の定電流でセル電圧が 3.6V になるまで充電し、その後 3.6V の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、 200mA の定電流でセル電圧が 1.9V になるまで放電した。この $3.6\text{V}-1.9\text{V}$ のサイクルを繰り返し、10回目の放電においてセル容量及びエネルギー密度を評価した。結果を表5に示す。ただし、データは3セルの平均である。

[0114] [表5]

	容量 (mA h)	エネルギー密度 (Wh / l)
比較例 3	1 9 2	1 2 . 1

- [0115] 電極の最外部が正極でも、最外部の正極片面の電極層を剥離させ、電極層が形成されている面を負極と対向させた場合、10サイクル後の容量は小さくならなかった。比較例2と同様にセルを分解し電極表面を観察したところ、最外部の正極に対向している負極表面は特に不具合はなく、リチウム金属の析出は見られなかった。
- [0116] 電極の最外部が正極でも最外部の正極片面の電極層を剥離させれば容量、エネルギー密度に低下は見られないが、集電体の両面に電極層を形成させた電極を主に用いるとき、片面を剥離させる工程や最外部に片面電極を配置させる工程は、煩雑であり好ましくない。
- [0117] 集電体の両面に電極層を形成した電極のみを用いることが可能になるよう、最外部に負極を配置させる構成が、性能的にも工業的にも好ましい。

産業上の利用可能性

- [0118] 本発明のリチウムイオンキャパシタは、電気自動車、ハイブリッド電気自動車などの駆動用または補助用蓄電源として極めて有効である。また、電動自転車、電動車椅子などの駆動用蓄電源、ソーラーエネルギーや風力発電などの各種エネルギーの蓄電装置、あるいは家庭用電気器具の蓄電源などとして好適に用いることができる。

なお、2005年3月31日に出願された日本特許出願2005-104668号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

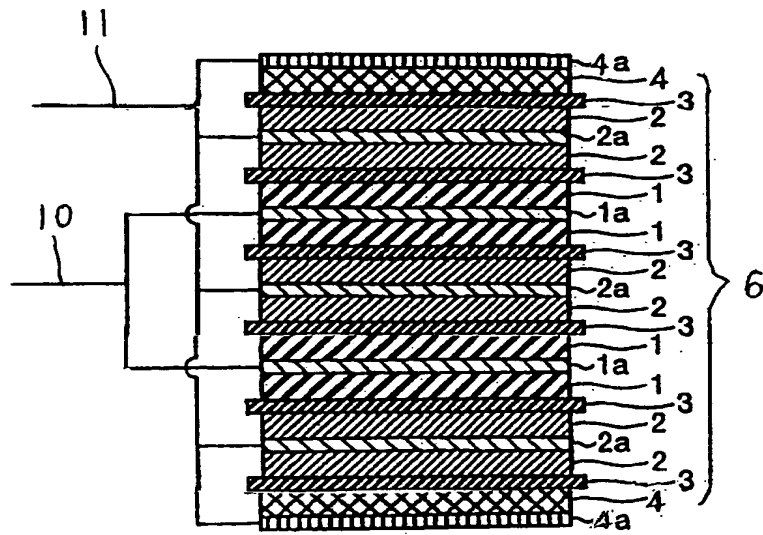
- [1] 正極、負極および電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えたりチウムイオンキャパシタであって、正極活物質がリチウムイオンおよび／またはアニオンを可逆的に担持可能な物質であり、また負極活物質がリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質であり、正極と負極を短絡させた後の正極の電位が2.0V以下となるリチウムイオンキャパシタであって、正極と負極はそれぞれ表裏面を貫通する孔を備えた正極集電体および負極集電体の両面に、それぞれ正極活物質および負極活物質で電極層を形成してなり、該正極と負極が捲回もしくは積層されたセル構成を有し、捲回もしくは積層された電極の最外部が負極であることを特徴とするリチウムイオンキャパシタ。
- [2] 負極と対向して配置されたリチウムイオン供給源と負極および／または正極との電気化学的接触により予め負極および／または正極にリチウムイオンを担持することを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオンキャパシタ。
- [3] セルが正極と負極を捲回もしくは積層した電極積層ユニットを2個以上組み合わせて構成されているときは、該電極積層ユニットの電極の最外部が負極であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウムイオンキャパシタ。
- [4] 正極活物質が、(a)活性炭、(b)導電性高分子、(c)芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって、水素原子／炭素原子の原子比が0.05～0.50であるポリアセン系骨格構造を有するポリアセン系有機半導体(PAS)、のいずれかである請求項1、2または3に記載のリチウムイオンキャパシタ。
- [5] 負極活物質が、(a)黒鉛、(b)難黒鉛化炭素、(c)芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって、水素原子／炭素原子の原子比が0.05～0.50であるポリアセン系骨格構造を有するポリアセン系有機半導体(PAS)、のいずれかである請求項1～4のいずれかに記載のリチウムイオンキャパシタ。
- [6] 負極活物質の単位重量あたりの静電容量が正極活物質の単位重量あたりの静電容量の3倍以上を有し、かつ正極活物質重量が負極活物質重量よりも大きいことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のリチウムイオンキャパシタ。

要 約 書

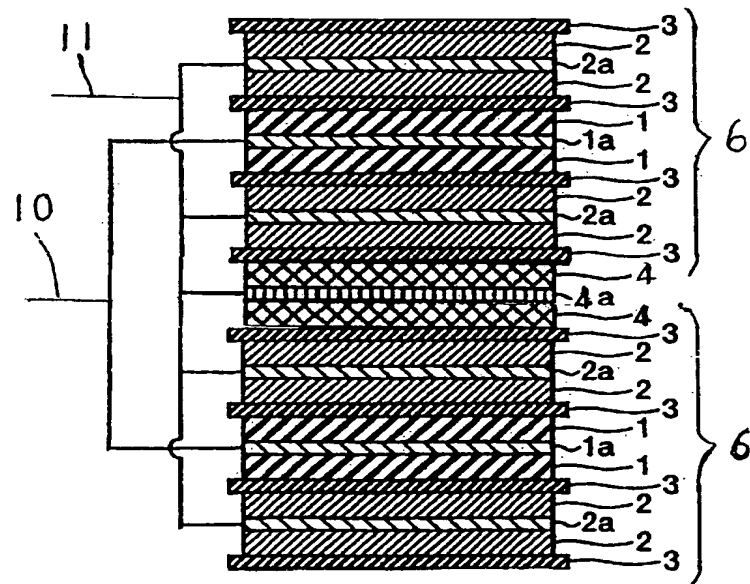
エネルギー密度、出力密度が高い高容量の安全性の高いリチウムイオンキャパシタを提供する。

正極、負極および電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えたリチウムイオンキャパシタであって、正極活物質がリチウムイオンおよびアニオンを可逆的に担持可能な物質であり、また負極活物質がリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質であり、正極と負極を短絡させた後の正極および負極電位が2.0V以下となるリチウムイオンキャパシタであって、正極と負極はそれぞれ表裏面を貫通する孔を備えた正極集電体および負極集電体の両面に、それぞれ正極活物質および負極活物質で電極層を形成してなり、該正極と負極が捲回もしくは積層されたセル構成を有し、捲回もしくは積層された電極の最外部が負極であることを特徴とするリチウムイオンキャパシタ。

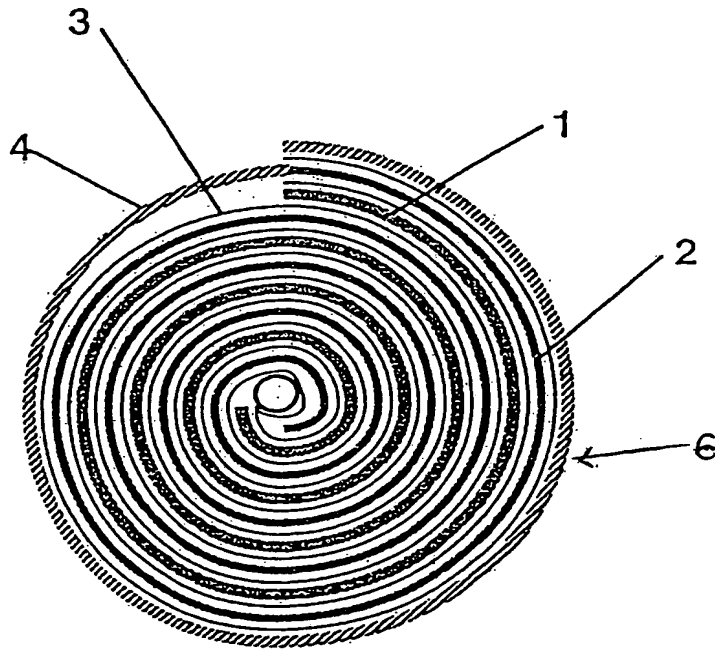
[図4]



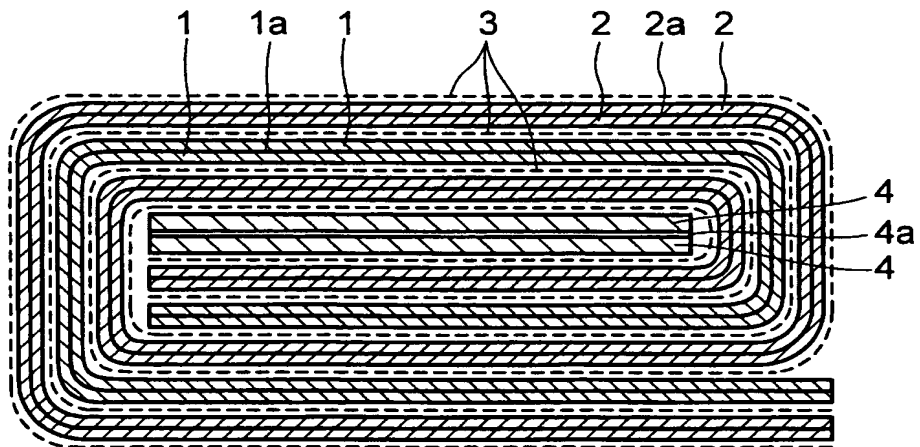
[図5]



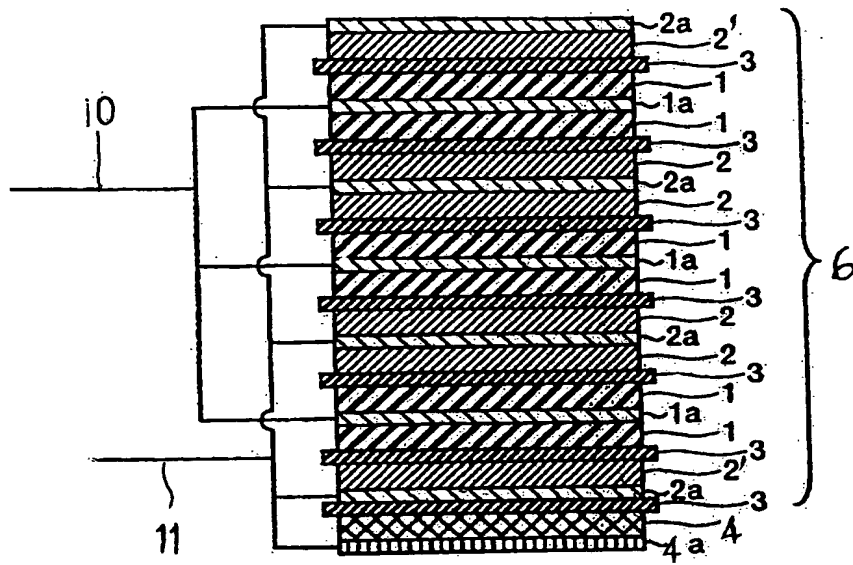
[図6]



[図7]



[図8]



[図9]

